

Характеристика состава биополимеров гумусовой природы природы и их сорбционных свойств по отношению к Pb^{2+} и Cd^{2+}

Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Боголицын К.Г.

ИЭПС УрО РАН, ул. Наб. Северной Двины, 23, г. Архангельск. Факс: (8182)287636;
тел: (8182)285540; E-mail: kia.iepn@gmail.com

Выделены гумусовые кислоты (ГФК) верхового торфа Архангельской области, определен функциональный и элементный состав гуминовых (ГК), гиматомелановых (ГМК) и конденсированных фульвовых кислот (КФК). Установлено, что по степени насыщенности, полученные ГФК располагаются в ряд: КФК > ГМК > ГК, а по общему содержанию кислых групп исследуемые ГФК составляют ряд: КФК > ГМК > ГК. Изучена сорбционная способность ГФК по отношению к ионам свинца и сорбционная способность ГК по отношению к ионам кадмия. Показано, что для количественной характеристики сорбционной способности ГФК применимы теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и полимолекулярной адсорбции БЭТ, установлена умеренная и значимая корреляции между рядами содержания сильнокислых групп и предельной адсорбцией, рассчитанной по уравнениям Ленгмюра и теории БЭТ соответственно.

Введение

Гумусовые вещества (ГВ) представляют собой наиболее распространенный класс органических соединений природного происхождения, являясь одним из главных компонентов ОВ почв, торфов, природных вод, морских и озерных донных отложений. ГВ выполняют целый набор важных биосферных функций. К их числу относятся структурообразующая роль в почве [1, 2] накопление питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме [3], регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах [4-7].

По своей химической природе ГФК представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включениями азотсодержащих и углеводных фрагментов [8]. Указанное строение, наличие каркасной части, т.е. ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильные и метоксильные, и периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами, является общим для ГВ всех источников происхождения. Так, по данным [9] до 30% от массы ГФК представляют собой углеводные фрагменты. Кроме того, в периферийную часть входят зольные компоненты - силикаты, алюмосиликаты, оксиды железа и т.п., связанные с

органической матрицей кислородными мостиками [10]. При ядре и боковых участках макромолекул ГК находятся способные к диссоциации кислотные и основные группы, придающие этим соединениям свойства полиэлектролитов (рисунок 1) [11].

Наличие таких функциональных групп в макромолекуле гумусовых кислот обуславливает их способность связывать в прочные комплексы ионы тяжелых металлов, являющиеся приоритетными загрязняющими веществами [12]. Экологическое последствие такого связывания – изменение форм существования токсикантов, их миграционной способности, уменьшение биодоступности и токсичности [13,14].

Целью данной работы явилось установление взаимосвязи между содержанием функциональных групп в гумусовых кислотах и их сорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны гумусовые вещества, выделенные из верхового торфа Архангельской области в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2.

Элементный анализ препаратов торфа проведен по методу быстрого сжигания с предпирилизмом в соответствии с методикой, описанной [15].

Определение общих и сильнокислых групп проводилось хемосорбционным методом, описанном в работе [16]. Содержание слабых кислых групп определялось по разнице между общим содержанием кислых групп и содержанием сильно кислых групп.

Исследование сорбционной способности гумусовых веществ проводилось в статических условиях. Прежде всего было определено время установления равновесия в системе «ГФК – ионы металла», которое составило первые 10 минут для всех препаратов (максимальное время контакта фаз 24 часа). Исследования сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} (являющихся d- и p-элементами соответственно)

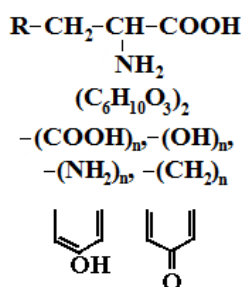


Рис. 1. Кислотные и основные группы ГФК, способные к диссоциации

проводились в статических условиях при соотношении сорбент:модельный раствор = 1:200 в диапазоне концентраций ионов Cd^{2+} 10,9 – 1000,0 мг/л и ионов Pb^{2+} 9,0 – 907,7 мг/л. Температура составила 296 ± 2 К.

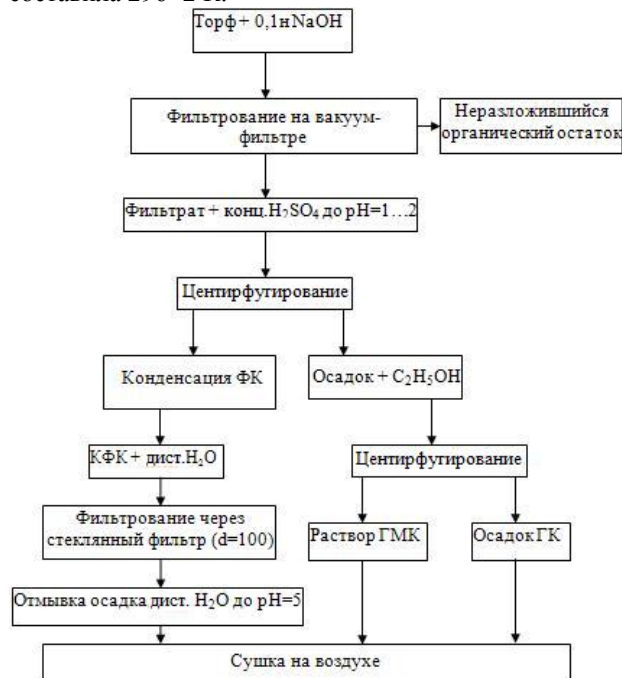


Рис. 2. Схема выделения препаратов торфа

Анализ полученных растворов производился по методике [17] на атомно-абсорбционном спектрометре novAA 300 производства Analytik Jena AG.

Результаты и обсуждение

Характеристика полученных препаратов приведена в табл. 1.

Табл. 1. Характеристика ГФК верхового торфа

Показатель	Полученная характеристика		
	ГК	КФК	ГМК
Выход, %	38,29	3,99	4,53
Внеш. вид	порошок	порошок	порошок
Цвет	темно-коричн.	коричнево-желтый	коричнево-красный
$\text{C} \pm \Delta$, %	$51,5 \pm 3,90$	$45,75 \pm 0,55$	$60,38 \pm 3,07$
$\text{H} \pm \Delta$, %	$4,7 \pm 0,20$	$7,64 \pm 0,57$	$7,89 \pm 0,79$
Н/С	1,1	2,0	1,6

Атомное соотношение Н/С ГК и ГМК больше 1, что говорит о том, что в структуре исследуемых образцов, преобладают алифатические фрагменты с линейным строением, атомное соотношение Н/С КФК больше 1,4, что указывает на преимущественно алифатический характер строения макромолекулы. Макромолекулы КФК более насыщены, чем макромолекулы ГМК, менее всего насыщены ГК.

Для объяснения и прогнозирования химического поведения ГК и их реакционной способности по отношению к полярным и ионным соединениям необходима информация о количественном содержании основных функциональных групп. Как отмечалось выше, основными функциональными

группами ГК являются карбоксильные, метоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные группы (табл. 2).

Табл. 2. Содержание функциональных групп ГФК торфа

ГФК	- COOH + - OH %	- COOH %	- OH %
ГК	$5,98 \pm 0,68$	$4,67 \pm 0,17$	1,31
ГФК	$11,29 \pm 0,39$	$4,27 \pm 0,63$	7,02
ГМК	$8,42 \pm 0,74$	$7,36 \pm 0,78$	1,06

Полученные результаты показывают, что ГК, включающие в свою структуру как ароматические, так и алифатические фрагменты, характеризуются высоким содержанием функциональных групп.

Для характеристики сорбционных свойств и расчета сорбционных параметров использованы теории мономолекулярной сорбции Фрейндлиха, Ленгмюра, обычно применяющиеся для оценки сорбционной способности волокнистых материалов, а так же теория Брунауэра, Эммета и Теллера (теория БЭТ), описывающая полимолекулярную адсорбцию.

В результате получены изотермы сорбции свинца и кадмия. Полученные изотермы сорбции (рис. 3-6) относятся к L-типу.

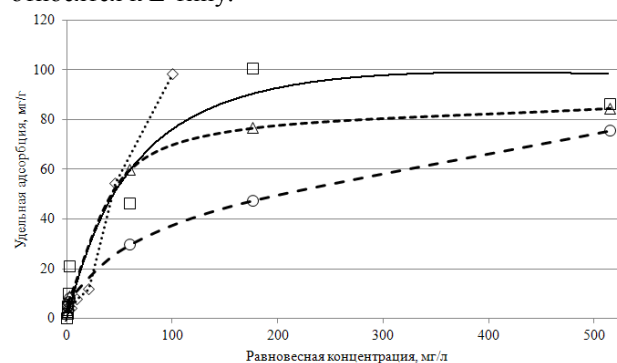


Рис. 3. Теоретические и экспериментально полученная изотермы сорбции свинца ГК

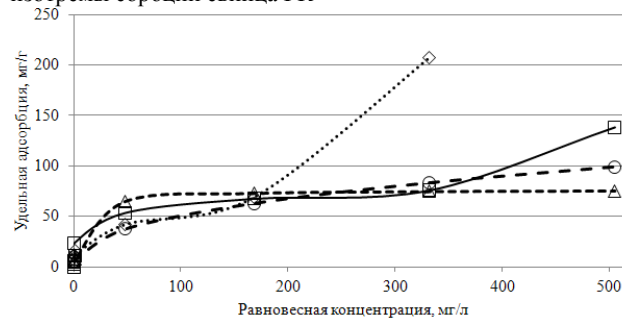


Рис. 4. Теоретические и экспериментально полученная изотермы сорбции свинца КФК

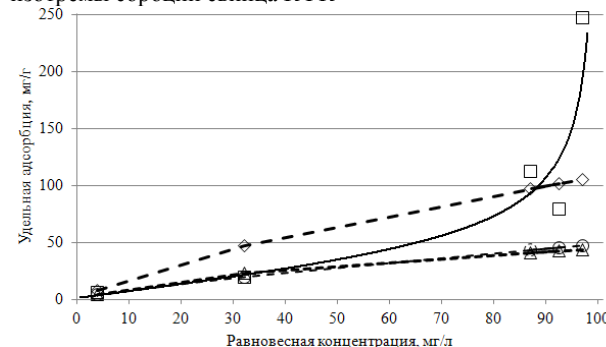


Рис. 5. Теоретические и экспериментально полученная изотермы сорбции свинца ГМК

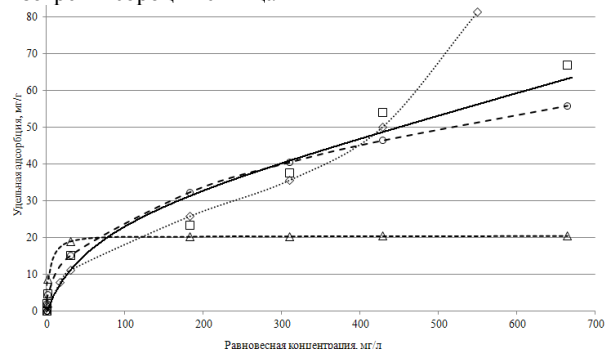


Рис. 6. Теоретические и экспериментально полученная изотермы сорбции кадмия ГК

Увеличение сорбции при высоких концентрациях ионов тяжелого металла ГМК (рисунок 5) объясняется способностью водорастворимой части ГМК образовывать нерастворимые комплексы с катионами ТМ при большом содержании последних в растворе.

Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических изотерм сорбции показывает, все три теории могут быть использованы для описания процесса сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} . Коэффициенты к уравнениям изотерм сорбции теории Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ представлены в таблице 3. Следует отметить, что хотя уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха часто хорошо описывает экспериментальные данные, оно, все же, не позволяет узнать величину предельной адсорбции.

При сопоставлении рядов содержания сильноокислых групп и предельной адсорбцией, рассчитанной по уравнениям Ленгмюра и теории БЭТ наблюдается соответственно умеренная и значимая корреляция.

Выводы

На основании данных, полученных в ходе исследования состава и свойств ГФК верхового торфа, можно сделать следующие выводы:

1. По степени насыщенности, полученные ГФК располагаются в ряд: КФК > ГМК > ГК. По общему содержанию кислых групп ($-\text{COOH} + -\text{OH}$) исследуемые ГФК составляют ряд: КФК > ГМК > ГК ($11,29 \pm 0,39\%$; $8,42 \pm 0,74\%$; $5,98 \pm 0,68\%$), характеризую способность ГФК к комплексообразованию и ионному обмену.

2. Для количественной характеристики процесса сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов их солей, в зависимости от вида изотермы сорбции, применимы теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и полимолекулярной адсорбции БЭТ. Предельная сорбция ионов свинца, рассчитанная по теории БЭТ (A_m , мг/г) уменьшается в ряду ГК > ГМК > КФК (130,0 мг/г; 54,4 мг/г; 37,5 мг/г соответственно), а рассчитанная по уравнению Ленгмюра (G_∞ , мг/г) составляет ряд ГК > КФК > ГМК (89,3 мг/г; 76,3 мг/г; 74,6 мг/г соответственно). Показано, что предельная сорбционная ёмкость ГК, рассчитанная по уравнениям Ленгмюра и БЭТ ($G_\infty = 20,6$ мг/г и

Табл. 3. Параметры сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} препаратами торфа в статических условиях

ГФК	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха		По ур. теории БЭТ	
	G_∞ , мг/г	$k \cdot 10^{-1}$	β , мг/г	$n \cdot 10^{-1}$	A_m , мг/г	k
Pb^{2+}						
КФК	76,3	1,15	7,5	4,15	37,5	267,0
ГК	89,3	0,34	5,0	4,35	54,4	31,6
ГМК	74,6	0,14	1,2	7,79	130,0	5,5
Cd^{2+}						
ГК	20,6	4,07	3,6	4,22	23,4	21,4

$A_m = 23,4$ мг/г соответственно), по отношению к ионам кадмия ниже, чем по отношению к ионам свинца, что объясняется большим атомным радиусом последнего и низкими значениями pH.

3. Максимальная сорбционная способность ГК при минимальном содержании в них реакционноспособных групп можно объяснить смешанным характером сорбции, а не только протеканием процессов комплексообразования и ионного обмена в системе.

4. Полученные результаты позволяют утверждать, что ГФК, являясь значительной и наиболее реакционноспособной частью верхового торфа, обеспечивают его высокую сорбционную способность по отношению к приоритетным неорганическим поллютантам – исследуемым тяжелым металлам.

Библиографический список

- Martin J.P., Waksman S.A. // Soil Science. 1941. № 52. P. 381.
- Chaney K., R S. Swift // Soil Science. 1984. № 35. P. 223.
- Tate R.L. // Advances in Microbial Ecology. 1980. № 4. P.169 – 201.
- Орлов Д.С. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 3. С. 67 – 74.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 268 с.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С., Ярцева Р.Д // Гидрохимические материалы, Ростов-на-Дону, Россия. 1973.
- Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. // Геохимия. 1979. Т. 4. С.598 – 607.
- Winner R. W. // Aquatic Toxicology. 1984. Vol. 5, № 3. P. 267.
- Ладонин, Д.В. // Почвоведение. 1995. №10. С.89 – 92.
- Орлов, Д. С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
- Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
- Абрамцев А.М., Мони Г.С. Качанова Е.В. // Геологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами: материалы I Межд.ународной геологической конференции, Тула, Россия, 2003.
- Добровольский В.В. // Природа. 2004. №7. с. 35-39
- Ладонин Д.В., Марголига С.Е. // Почвоведение. 1997. №7. с. 806-811.
- Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1969. 222 с.

МАТЕРИАЛЫ XIV МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- 16 Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
- 17 ПНД Ф 14.1:2.214-06. Методика выполнения измерений массовых концентраций железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в природных и сточных водах методом пламенной атомно-адсорбционной спектрофотометрии. Количественный химический анализ вод, М.: Аналитическое агентство СОЦЭКО, 2006. – 14 с.